

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005 年 9 月 15 日 (15.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/086250 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01L 43/08, G01R 33/09,  
G11B 5/39, H01F 10/18, H01L 43/10

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003099

(22) 国際出願日: 2005 年 2 月 25 日 (25.02.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2004-062073 2004 年 3 月 5 日 (05.03.2004) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立  
行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTI-  
TUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND  
TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区  
霞が関一丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP). 独立行政法人科  
学技術振興機構 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOL-  
OGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県川口市本町  
四丁目 1 番 8 号 Saitama (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 十倉 好紀  
(TOKURA, Yoshinori) [JP/JP]; 〒3058562 茨城県つく  
ば市東一丁目 1 番 1 号 中央第 4 独立行政法人産業技  
術総合研究所内 Ibaraki (JP). 川崎 雅司 (KAWASAKI,  
Masashi) [JP/JP]; 〒3058562 茨城県つくば市東一丁目  
1 番 1 号 中央第 4 独立行政法人産業技術総合研究  
所内 Ibaraki (JP). 赤穂 博司 (AKOH, Hiroshi) [JP/JP];  
〒3058562 茨城県つくば市東一丁目 1 番 1 号 中央第  
4 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).  
山田 浩之 (YAMADA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒3058562 茨  
城県つくば市東一丁目 1 番 1 号 中央第 4 独立行政  
法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 石井 祐司(ISHII, Yuji) [JP/JP]; 〒3058562 茨城県つくば市東一  
丁目 1 番 1 号 中央第 4 独立行政法人産業技術総合  
研究所内 Ibaraki (JP). 佐藤 弘 (SATO, Hiroshi) [JP/JP];  
〒3058562 茨城県つくば市東一丁目 1 番 1 号 中央第  
4 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).  
金子 良夫 (KANEKO, Yoshio) [JP/JP]; 〒2630005 千葉  
県千葉市稲毛区長沼町 1 8 9 番地 1 0 Chiba (JP).(74) 代理人: 清水 守 (SHIMIZU, Mamoru); 〒1010053 東京  
都千代田区神田美土代町 7 番地 1 0 大園ビル Tokyo  
(JP).(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が  
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,  
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,  
SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護  
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,  
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,  
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,  
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

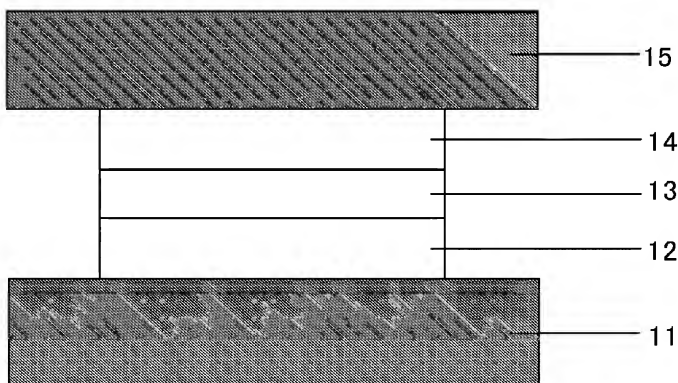
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: TUNNEL JUNCTION DEVICE

(54) 発明の名称: トンネルジャンクション素子

(57) Abstract: Disclosed is a tunnel junction  
device capable of controlling spin retention.  
Specifically disclosed is a tunnel junction device  
having a structure wherein an  $\text{LaAlO}_{3-\delta}$  (electrically  
insulating layer) (13) as a ferromagnetic (including  
ferrimagnetism) metal material is sandwiched  
between an  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$  electrode (12) and an  
 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$  electrode (14).(57) 要約: スピン保持力を制御できるトンネル  
ジャンクション素子を提供する。 トンネルジ  
ャンクション素子において、 $\text{LaAlO}_{3-\delta}$  (電気  
的絶縁層) 13 を強磁性 (フェリ磁性を含む)  
金属材料として  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$  電極 12 と  
 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$  電極 14 で挟むよ  
うに構成した。

WO 2005/086250 A1

## 明 細 書

## トンネルジャンクション素子

## 技術分野

- [0001] 本発明は、トンネルジャンクション素子に係り、磁化によって記憶された情報を読み出すのに必要な磁気ヘッドに利用される。またさらにこの技術は磁気メモリ素子に展開するであろうTMR (tunnel magnetoresistive) 素子に関する技術に応用できる。

## 背景技術

- [0002] 膨大な画像処理等情報のストレージデバイスに対する要求は止まる事を知らない。磁気記録を応用したハードディスクドライブ(HDD)は、大容量、不揮発、低価格という特徴を備え、ストレージデバイスとして中核的な位置を占めている。最近ではPCに加えて、ビデオレコーダなどのAV機器やカーナビゲーションなどへの応用が広がり、その市場はさらに広がろうとしている。このような市場はメモリサイズに関して限らない微小化を要求している。現在の予測では、2004年には100Gbpsのメモリ容量を磁性材料サイズ30nm(300Å)で、2010年には1000Gbpsのメモリ容量を磁性材料サイズ10nm(100Å)程度で実現できると言われている。
- [0003] このような記憶を担う磁性材料の微細化、高密度化に対応するために、再生ヘッド、もしくは磁気センサーの感度の向上も必須である。この感度はMR (magnetoresistive) 比として表現される。再生ヘッドの微小化はこれを構成するセンサー素子のMR比の向上によって実現されてきた。
- [0004] このMR比に関しては、1994年頃からMR比が4%であるGMR (giant magnetoresistive) 素子が開発され、実用化されつつある(下記特許文献1)。また、現在ではMR比10%程度のものが登場しつつある。しかし、100Gビット/(インチ)<sup>2</sup>以上の記憶密度になると現在のGMR素子のMR比では足りず、10から数10%レベルのMR比が必要となる。
- [0005] そこで、2000年に、開発段階でMR比が10%以上のTMR (tunnel magnetoresistive) 素子が登場し、このTMR素子により、従来のGMR素子で難しかったより高

いMR比が実現できることが示された(下記非特許文献1)。

- [0006] TMR素子は、磁気センサーとしての応用だけでなく、磁気メモリとしての応用展開も可能である。すでにIBMが2004年に256Mbit-MRAMを市場に投入するための共同開発計画を発表した事もあり、さらに重要性を帯び始めている。

特許文献1:特開2000-11330号公報

非特許文献1:Ohashi et al, NEC“Low Resistance Tunnel Magnetoresistive Head”, IEEE Transaction on Magnetism, Vol. 36, No. 5, pp. 2549-2553, 2000

非特許文献2:M. Bowen et al. Appl. Phys. 82(2003)233

非特許文献3:M. Kawasaki, Y. Tokura et al, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 42(2003)L369-L372

#### 発明の開示

- [0007] TMR素子は、強磁性(フェリ磁性を含む)トンネル接合(ジャンクション)におけるスピントラnsポートトンネル磁気抵抗効果を利用する素子である。強磁性(フェリ磁性を含む)トンネル接合は、鉄などの遷移金属を強磁性(フェリ磁性を含む)金属層とし、これに $\text{Al}_2\text{O}_3$ などの十分に薄い絶縁体膜を挟み込んだサンドイッチ構造をしている。TMRの基本的な物理現象は上下の強磁性(フェリ磁性を含む)層のスピンの向きによって、伝導電子が絶縁層の障壁をトンネルできる確率が変化することに起因している。TMR素子を構成する強磁性(フェリ磁性を含む)金属層にペロブスカイト型酸化物を使用すると、通常の遷移金属を使ったものよりさらに大きなMR比が得られることが示されている(上記非特許文献2)。この素子のMR比は、実に4Kにおいて1800%を超える。このようなTMR素子をCMR(colossal magnetoresistive)素子と呼ぶ。

- [0008] ペロブスカイト型酸化物を強磁性(フェリ磁性を含む)金属層に使用したCMR素子においては、従来のTMR素子特性を大きく凌駕する特性が期待できるが、実用上問題となる課題としてスピン保持力を制御する困難性がある。

- [0009] 本発明は、上記状況に鑑みて、室温下においても、スピン保持力を制御できる素子を提供することを目的とする。

- [0010] CMR素子の実用化にあたって、上部強磁性電極と下部強磁性電極のスピンの保

持力差をつける必要がある。その理由を図1, 2を用いて説明する。下部強磁性電極のスピンの向き及びこのときの磁化ヒステリシス曲線を実線で、上部強磁性電極のスピンの向き及びヒステリシス曲線を破線で示す。

[0011] 今、外部磁場が左向き（磁場がマイナス方向）で上下強磁性電極のスピンの左に向く十分強い磁場からスタートする〔(1)の状態〕。外部磁場を減少させゼロを横切り、右向き磁場に印加し出すと $H_{c1}$ の低い強度の外部磁場で下部強磁性電極のスピンは右向きに反転する。この $H_{c1}$ の外部磁場強度を下部強磁性電極のスピンの保持力の強さと定義する。この $H_{c1}$ が小さいと、小さい磁場でスピンの向きを反転することができる。上部強磁性電極のスピンの保持力を $H_{c2}$ とすると、外部磁場 $H$ が $H_{c2} > H > H_{c1}$ においては〔(2)の状態〕、下部強磁性電極のスピンは右に向くが、上部強磁性電極は左に向いたままである。(2)のスピンの状態でのTMR素子の抵抗値は(1)の状態に対して大きくなる。さらに右向きの外部磁場強度が大きくなり、 $H > H_{c2}$ となる〔(3)の状態〕と、上部強磁性電極のスピンの向きは右向きに反転し、上下のスピンの向きは平行となり素子の抵抗値は小さくなる。さらに(4)、(5)、(6)の状態を通過し、(1)の状態に戻る。このときの抵抗変化を図2に示した。外部磁場 $H$ が $H_{c2} > H > H_{c1}$ において〔(2)の状態〕、もしくは外部磁場が負の場合の(5)において、TMR素子の抵抗値は大きくなる。

[0012] 図3に、TMR素子と記憶媒体との関係を示した。TMR素子は記憶媒体の近接した位置に配置され、記憶媒体に埋め込まれたスピンドメインから発生する漏れ磁場を読み取る。この漏れ磁場をTMR素子に対する外部磁場として、その外部磁場の変化を抵抗値の変化として読み取るわけである。こうして、記憶媒体に埋め込まれた0, 1情報をTMR素子の両電極間の抵抗変化として読み取る。図3に示した例の場合 $0 \leftrightarrow 1$ へのデータに対応する外部磁場の変化を読み取る。この場合、 $H_{c2}$ 、 $H_{c1}$ の値の差が小さい場合、すなわち上下強磁性電極の保持力差が小さい場合、抵抗値のバラツキが発生し、ひいては動作しなくなる。 $H_{c2}$ が大きすぎても外部磁場に対する感度が低くなる。この場合、記憶媒体材料の磁化の強さや、記憶媒体からの距離でセンサー位置での漏れ磁場が決まるので、これらの条件下で適切な $H_{c2}$ を選択、制御できることが解決すべき必須の課題となる。

[0013] 上下強磁性電極にペロブスカイト型強磁性(フェリ磁性を含む)導電性酸化物材料を用いた場合、この保持力を制御することが実用上の大きな課題の一つであった。この保持力を制御する一つの方法は、図4(a)に示すように、強磁性電極の形状を制御して磁気異方性を与える方法である。下部強磁性電極構造を凸形状にすることによって、上部強磁性電極より高い外部磁場でのスピン保持力を得ている(上記非特許文献3)。しかし、実用化にあたっては、上下の強磁性電極の保持力差がきちんと制御される必要がある。すなわち、情報を記憶したスピンドメインの磁化強度は、その構成する材料によっても異なるし、センサーの感じるドメインからの漏れ磁場強度は、スピンドメインとセンサーとの配置関係にも強く依存することになるから、二つの電極の保持力を制御することは実用上大変重要な課題となる。上記従来例のような形状効果を利用したストレスなどの制御方法では、両電極の保持力差は実用に供するほど大きくない。また、外部環境(製造プロセスや素子の保護膜などからのストレス)に大きく依存し、磁気センサー素子の抵抗特性の不安定要因を引き起こすため、解決すべき大きな課題となる。

[0014] 本願発明者らは、上下強磁性電極の保持力を制御するために、複数の遷移金属元素からなるペロブスカイト型強磁性(フェリ磁性を含む)導電性酸化物で、それぞれ異なる組成の材料を用いればよいことを発明した(請求項1)。また、一つの電極がMn遷移金属元素からなるペロブスカイト型強磁性(フェリ磁性を含む)導電性酸化物であって、他方の電極がMnとRu遷移金属元素からなるペロブスカイト型強磁性(フェリ磁性を含む)導電性酸化物であってもよい(請求項2)。素子を構成する二つの電極のうち何れか一方の強磁性(フェリ磁性を含む)導電性固体材料を $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ 型酸化物( $0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $\delta$ は酸素欠損量)とした電極と、他方の強磁性(フェリ磁性を含む)導電性固体材料を $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$ 型酸化物( $0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq x$ 、 $\delta$ は酸素欠損量)とした電極と、これらの電極に挟まれた電氣的絶縁層とからなる構造をもつ素子であってもよい(請求項3)。前記素子を構成する電極が $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ 型酸化物( $0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $\delta$ は酸素欠損量)を用いた強磁性(フェリ磁性を含む)導電性固体材料からなる電極で素子を支持する基板側に形成された電極と、これと異なる $\text{La}_{1-x'}\text{Sr}_{x'}\text{Mn}_{1-y'}\text{Ru}_{y'}\text{O}_{3-\delta}$ 型酸化物( $0.2 \leq x' \leq 0.5$ 、 $0 < y' \leq x$ 、 $\delta$ は酸

素欠損量)を用いた強磁性(フェリ磁性を含む)導電性固体材料からなる電極であつて、電氣的絶縁層を介して、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  型酸化物 ( $0.2 \leq x \leq 0.5$ ,  $\delta$  は酸素欠損量) 導電性電極材料の上部に配置された構造をもつ素子であつてよい(請求項4)。前記の電氣的絶縁層は、 $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y\text{O}_{3-\delta}$  型酸化物 ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $\delta$  は酸素欠損量) で、AとしてCa, Sr, Baなどのアルカリ土類元素もしくはLaなどの希土類元素、Y, Bi, Pbからなる元素、BとしてA以外のCa, Sr, Baなどのアルカリ土類元素もしくはLaなどの希土類元素、Y, Bi, Pbからなる元素、MとしてMn, Fe, Co, Ni, Cuなどの遷移金属元素、M'としてM以外のMn, Fe, Co, Ni, Cuなどの遷移金属元素を用いた電氣的絶縁層である素子である(請求項5)。また、前記の電氣的絶縁層は、 $\text{SrTiO}_{3-\delta}$  ( $\delta$  は酸素欠損量) である素子であつてよい(請求項6)。また、前記の電氣的絶縁層は、 $\text{LaAlO}_{3-\delta}$  ( $\delta$  は酸素欠損量) である素子であつてよい(請求項7)。上記の何れか一項記載の素子において、電極を構成する前記強磁性(フェリ磁性を含む)導電性固体材料と、これらの電極に挟まれた電氣的絶縁層を構成する固体材料の少なくとも一つはパルスレーザー堆積法にて製造された素子であつてよい(請求項8)。前記のパルスレーザー堆積法にて製造された素子において、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$  型酸化物 ( $0.2 \leq x \leq 0.5$ ,  $0 < y \leq x$ ,  $\delta$  は酸素欠損量) 固体材料を強磁性(フェリ磁性を含む)導電性電極としてパルスレーザー堆積法を用いて製造する場合、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$  型酸化物 ( $0.2 \leq x \leq 0.5$ ,  $0 < y \leq x$ ,  $\delta$  は酸素欠損量) の格子定数が3.82オングストロームから3.87オングストロームを示す材料で製造された素子である(請求項9)。前記のパルスレーザー堆積法にて製造された素子において、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$  型酸化物 ( $0.2 \leq x \leq 0.5$ ,  $0 < y \leq x$ ,  $\delta$  は酸素欠損量) 固体材料を強磁性(フェリ磁性を含む)導電性電極としてパルスレーザー堆積法を用いて製造する場合、基板温度が750℃から900℃で酸素雰囲気圧力を133mPa(1mTorr)から13.3Pa(100mTorr)の製造条件で製造された素子である(請求項10)。

#### 図面の簡単な説明

[0015] [図1]トンネルジャンクション素子と上下強磁性電極の磁化特性の説明図である。

[図2]トンネルジャンクション素子の抵抗の外部磁場応答特性図である。

[図3]トンネルジャンクション素子と記憶媒体との関係を示す図である。

[図4]本発明にかかるトンネルジャンクション素子と従来のトンネルジャンクション素子との構造を比較した図である。

[図5]本発明にかかるトンネルジャンクション素子の構造の模式図である。

[図6]本発明の実施例を示すトンネルジャンクション素子の模式図である。

[図7]本発明の実施例を示すトンネルジャンクション素子の製造方法を示す図である。

[図8]本発明のトンネルジャンクション素子の強磁性電極LSMRO, LSMOの磁化の温度特性と磁化ヒステリシス曲線を示す図である。

[図9]本発明のトンネルジャンクション素子のスピン保持力の格子定数による制御特性図である。

[図10]本発明の実施例に示したトンネルジャンクション素子と同じ膜構成であるLSMO/LAO/LSMRO構造多層膜の磁化ヒステリシス曲線を示す図である。

[図11]本発明のトンネルジャンクション素子のトンネル抵抗比を示す図である。

### 発明を実施するための最良の形態

- [0016]  $A_{1-x}B_xM_{1-y}M'_yO_{3-\delta}$  型酸化物 ( $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, \delta$  は酸素欠損量) で、AとしてCa, Sr, Baなどのアルカリ土類元素もしくはLaなどの希土類元素、Y, Bi, Pbからなる元素、BとしてA以外のCa, Sr, Baなどのアルカリ土類元素もしくはLaなどの希土類元素、Y, Bi, Pbからなる元素、MとしてMn, Fe, Co, Ni, Cuなどの遷移金属元素、M'としてM以外のMn, Fe, Co, Ni, Cuなどの遷移金属元素を用いた強磁性(フェリ磁性を含む)導電性固体材料からなる電極と、これと異なる成分比  $y \neq y'$  からなる  $A_{1-x'}B_{x'}M_{1-y'}M'_{y'}O_{3-\delta}$  型酸化物 ( $0 \leq x' \leq 1, 0 < y' \leq 1, \delta$  は酸素欠損量)を用いた強磁性(フェリ磁性を含む)導電性固体材料からなる電極と、これらの電極に挟まれた電氣的絶縁層とからなる構造を有する。

### 実施例

- [0017] 図5は本発明にかかるトンネルジャンクション素子の断面模式図である。この図において、1は下部金属、2は  $A_{1-x}B_xM_{1-y}M'_yO_{3-\delta}$  型酸化物強磁性(フェリ磁性を含む)導電性電極、3は  $A_{1-x}B_xM_{1-y}M'_yO_{3-\delta}$  型酸化物電氣的絶縁層、4は  $A_{1-x}B_xM_{1-y}M'_yO_{3-\delta}$  型酸化物電極である。

$A_{1-x}B_xM_{1-y}M'_yO_{3-\delta}$  ( $y \neq y'$ ) 型酸化物強磁性(フェリ磁性を含む)導電性電極、5は上部金属である。

[0018] すなわち、素子を構成する二つの電極のうち何れか一方の電極は  $A_{1-x}B_xM_{1-y}M'_yO_{3-\delta}$  型酸化物強磁性(フェリ磁性を含む)導電性電極、他方の電極は  $A_{1-x'}B_{x'}M_{1-y'}M'_{y'}O_{3-\delta}$  ( $y \neq y'$ ) 型酸化物強磁性(フェリ磁性を含む)導電性電極を有する。

[0019] ここで、上記素子において、素子を構成する二つの電極のうち何れか一方の電極は  $A_{1-x}B_xMnO_{3-\delta}$  型酸化物 ( $0 \leq x \leq 1$ 、 $\delta$  は酸素欠損量) で、AとしてCa, Sr, Baなどのアルカリ土類元素もしくはLaなどの希土類元素、Y, Bi, Pbからなる元素、BとしてA以外のCa, Sr, Baなどのアルカリ土類元素もしくはLaなどの希土類元素、Y, Bi, Pbからなる元素を用いた強磁性(フェリ磁性を含む)導電性固体材料からなる電極で、他方の電極は、これと異なる  $A_{1-x'}B_{x'}Mn_{1-y'}Ru_yO_{3-\delta}$  型酸化物 ( $0 \leq x' \leq 1$ 、 $0 < y' \leq 1$ 、 $\delta$  は酸素欠損量)を用いた強磁性(フェリ磁性を含む)導電性固体材料からなる電極を有する。

[0020] また、上記素子において、素子を構成する二つの電極のうち何れか一方の電極は  $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$  型酸化物 ( $0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $\delta$  は酸素欠損量)とした強磁性(フェリ磁性を含む)導電性固体材料からなる電極と、他方の電極は  $La_{1-x'}Sr_{x'}Mn_{1-y'}Ru_yO_{3-\delta}$  型酸化物 ( $0.2 \leq x' \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq x$ 、 $\delta$  は酸素欠損量)を用いた強磁性(フェリ磁性を含む)導電性固体材料からなる電極を有する。

[0021] また、上記素子において、素子を構成する電極が  $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$  型酸化物 ( $0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $\delta$  は酸素欠損量)を用いた強磁性(フェリ磁性を含む)導電性固体材料からなる電極で素子を支持する基板側に形成された電極と、これと異なる  $La_{1-x'}Sr_{x'}Mn_{1-y'}Ru_yO_{3-\delta}$  型酸化物 ( $0.2 \leq x' \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq x$ 、 $\delta$  は酸素欠損量)を用いた強磁性(フェリ磁性を含む)導電性固体材料からなる電極は電氣的絶縁層を介して、 $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$  型酸化物 ( $0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $\delta$  は酸素欠損量)導電性電極材料の上部に配置された構造を有する。

[0022] また、上記素子において、電氣的絶縁層は、 $A_{1-x}B_xM_{1-y}M'_yO_{3-\delta}$  型酸化物 ( $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $\delta$  は酸素欠損量) で、AとしてCa, Sr, Baなどのアルカリ土類元素もしくはLaなどの希土類元素、Y, Bi, Pbからなる元素、BとしてA以外のCa, Sr, Ba



などのアルカリ土類元素もしくはLaなどの希土類元素、Y, Bi, Pbからなる元素、MとしてMn, Fe, Co, Ni, Cuなどの遷移金属元素、M' としてM以外のMn, Fe, Co, Ni, Cuなどの遷移金属元素を用いる。

[0023] また、上記素子において、電氣的絶縁層は、 $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ 、もしくは $\text{LaAlO}_{3-\delta}$  ( $\delta$ は酸素欠損量)である。

[0024] また、上記素子において、電極を構成する前記強磁性(フェリ磁性を含む)導電性固体材料と、これらの電極に挟まれた電氣的絶縁層を構成する固体材料の少なくとも一つはパルスレーザー堆積法にて製造するようにした。

[0025] また、上記素子において、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$  型酸化物 ( $0.2 \leq x \leq 0.5$ ,  $0 < y \leq x$ ,  $\delta$ は酸素欠損量) 固体材料を強磁性(フェリ磁性を含む)導電性電極としてパルスレーザー堆積法を用いて製造する場合、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$  型酸化物 ( $0.2 \leq x \leq 0.5$ ,  $0 < y \leq x$ ,  $\delta$ は酸素欠損量) の格子定数が3.82オングストロームから3.87オングストロームを示す材料で製造するようにした。

[0026] また、上記素子において、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$  型酸化物 ( $0.2 \leq x \leq 0.5$ ,  $0 < y \leq x$ ,  $\delta$ は酸素欠損量) 固体材料を強磁性(フェリ磁性を含む)導電性電極としてパルスレーザー堆積法を用いて製造する場合、基板温度が750℃から900℃で酸素雰囲気圧力を133mPa(1mTorr)から13.3Pa(100mTorr)の製造条件で製造するようにした。

[0027] 図6は本発明の具体例を示すトンネルジャンクション素子の断面図である。

[0028] この図において、11は下部金属、12は下部強磁性(フェリ磁性を含む)導電性電極の強磁性金属材料 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ 、13は $\text{LaAlO}_{3-\delta}$  (電氣的絶縁層)、14は上部強磁性(フェリ磁性を含む)導電性電極の強磁性金属材料 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$ 、15は上部金属である。

[0029] これらの強磁性金属材料12, 14、電氣的絶縁層13はパルスレーザー堆積法で積層した。

[0030] 図7はパルスレーザー堆積法による図6に示すトンネルジャンクション素子の製造方法を示す図である。

[0031] この図に示すように、まず、下部電極上にパルスレーザー堆積法により、導電性電

極の強磁性金属材料 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$  (LSMO)を形成する(ステップS1)。次に、その上にパルスレーザー堆積法により、 $\text{LaAlO}_{3-\delta}$  (電氣的絶縁層)を積層する(ステップS2)。次に、その上にパルスレーザー堆積法により、導電性電極の強磁性金属材料 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSMRO)を積層する。最後に、その上に上部電極を形成する(ステップS3)。

[0032] このとき $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$  (LSMO)の磁化の温度依存性を図8に示した。スピンの保持力( $H_{c1}$ )は、図8(b)に示すように10エルステッド以下であった。図8に、パルスレーザー堆積法による $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSMRO)の製造条件の基板の温度、酸素分圧を変化させた場合の磁化の温度依存性と磁化ヒステリシス曲線を図8(a)に示した。それらの製造条件は(1)850℃、133mPa(1mTorr)、(2)840℃、6.650Pa(50mTorr)、(3)790℃、6.650Pa(50mTorr)の場合である。 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSMRO)の磁化の温度依存性とスピン保持力はその製造条件に強く依存することがわかる。このときのレーザー照射をするターゲット試料はRu濃度 $y=0.05$ である $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  (LSMRO)である。これらのスピンの保持力の変化は、素子に成膜された $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSMRO)の格子定数によって記述できることを図8に示した。すなわち、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSMRO)のスピンの保持力は、図9に示すように、その格子定数を適切に選べば制御できる。その格子定数は、製造条件であるレーザー照射ターゲット材料である $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSMRO)であるRu濃度や、基板温度、酸素分圧を適切に決めて製造すればよい。この場合、基板温度は750℃から900℃、酸素分圧は133mPa(1mTorr)から13.3Pa(100mTorr)の範囲である。

[0033] 図10に、トンネルジャンクション素子を構成する多層膜LSMO/LAO/LSMROの磁化ヒステリシス曲線を示した。この図から明らかなように、数Oeの外部磁場の印加に $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$  (LSMO)のスピンのみが外部磁場方向に揃いだす。このときトンネルジャンクションの抵抗は大きくなる。次に300Oe付近の外部磁場強度から $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSMRO)のスピンの揃いトンネルジャンクションの抵抗は小さくなる。このときの飽和磁化は3  $\mu$  Bの磁化強度を示す。次に実際に上部下部に電極を備えたジャンクション素子におけるMR比を図11に示す。□は、Ruをドーピングしてい

ない膜構成であるLSMO/LAO/LSMO構造の場合のトンネルジャンクション素子のMR比である。◆は、本発明にかかるRuをドーピングした膜構成であるLSMO/LAO/LSMRO構造の場合のトンネルジャンクション素子のMR比である。前者と比較して後者は外部磁化に対する高抵抗範囲が広く、保持力が大きくなっていることが分かる。

- [0034] このことから、LSMO/LAO/LSMRO構造の場合のトンネルジャンクション素子において保持力をきちんと確保したトンネルジャンクション素子が、他に例をみないスピンの偏極率をもつMn酸化物材料で構成できることが分かる。また、成膜時の製造条件によって、上下強磁性電極の保持力差を制御できる。この結果、記憶媒体材料の磁化の強さや、記憶媒体からの距離にセンサー位置での漏れ磁場に相応して、適切なスピンの保持力を制御できる。
- [0035] 本発明によれば、新CMR素子は、スピン保持力が制御され、安定的に動作する磁気センサーとして動作することが可能となる。このことにより、100Gビット、テラビット領域の巨大な磁気メモリデバイスを提供することが可能になり、今後の巨大情報量を扱う情報通信を担うにふさわしい巨大メモリを提供することが可能となる。また、この発明に基づく新CMR素子は磁気センサーへの応用にとどまらない。この新CMR素子は、現在急速に開発されようとしている磁気メモリ素子に応用展開することが可能である。また、強磁性(フェリ磁性を含む)導電性電極材料のスピンの向きを反並行状態に保持した場合、酸化膜を通過するトンネル電流の劇的な低減に寄与することができることからDRAM素子の容量用酸化膜に応用展開をはかることも可能であろう。また、微小領域の磁場を敏感に検知することが可能であるから、たとえば微小磁石を一方に配置し、他方に本発明による磁気センサーを搭載すれば、開閉センサー(たとえば携帯電話の開閉センサー)としての応用も可能である。このように磁気メモリ用にとどまらず、広範な情報ネットワークの基本素子としての発明の応用が考えられる。
- [0036] なお、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨に基づいて種々の変形が可能であり、これらを本発明の範囲から排除するものではない。
- [0037] 本発明によれば、以下のような効果を奏することができる。
- [0038] 本発明によれば、CMR素子の課題である制御された保持力を示す磁気センサー

を提供することができる。これを用いれば、 $100\text{Gビット}/(\text{インチ})^2$ もしくは $1000\text{Gビット}/(\text{インチ})^2$ の記録密度に対応できる磁気ヘッドを供給することができる。また、DRAM、FeRAMと肩を並べる磁気メモリの構成素子としての特性を示すCMR素子を提供することができる。

#### 産業上の利用可能性

[0039] 本発明の素子は、スピン保持力が制御された高性能の磁気センサーに適している

。

## 請求の範囲

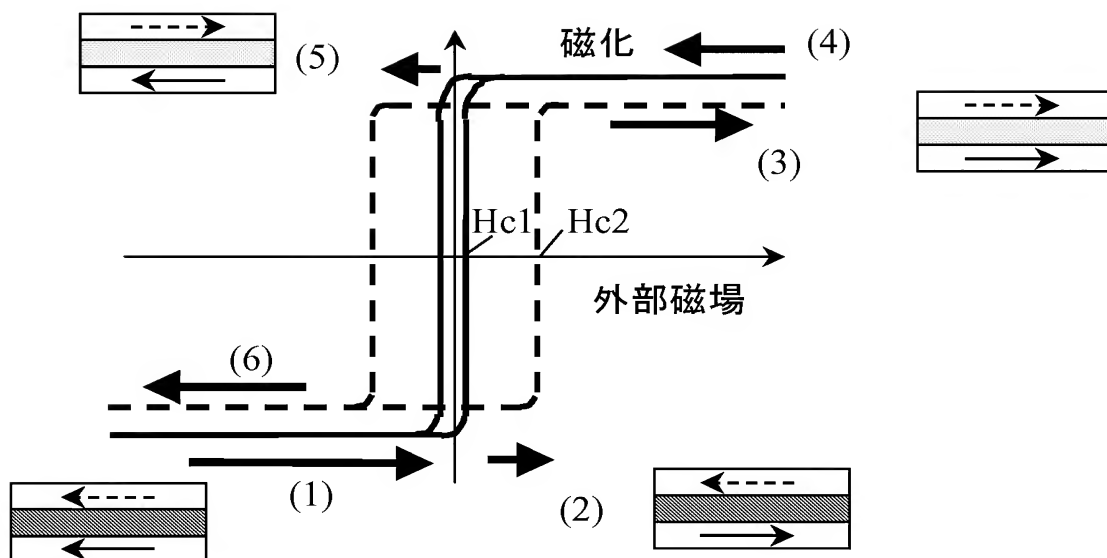
- [1]  $A_{1-x}B_xM_{1-y}M'_yO_{3-\delta}$  型酸化物 ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $\delta$  は酸素欠損量) で、AとしてCa, Sr, Baなどのアルカリ土類元素もしくはLaなどの希土類元素、Y, Bi, Pbからなる元素、BとしてA以外のCa, Sr, Baなどのアルカリ土類元素もしくはLaなどの希土類元素、Y, Bi, Pbからなる元素、MとしてMn, Fe, Co, Ni, Cuなどの遷移金属元素、M'としてM以外のMn, Fe, Co, Ni, Cuなどの遷移金属元素を用いた強磁性(フェリ磁性を含む)導電性固体材料からなる電極と、これと異なる成分比  $y \neq y'$  からなる  $A_{1-x'}B_{x'}M_{1-y'}M'_{y'}O_{3-\delta}$  型酸化物 ( $0 \leq x' \leq 1$ ,  $0 < y' \leq 1$ ,  $y \neq y'$ ,  $\delta$  は酸素欠損量)を用いた強磁性(フェリ磁性を含む)導電性固体材料からなる電極と、これらの電極に挟まれた電氣的絶縁層とからなる構造をもつトンネルジャンクション素子。
- [2] 請求項1記載のトンネルジャンクション素子において、前記二つの電極のうち何れか一方の電極が  $A_{1-x}B_xMnO_{3-\delta}$  型酸化物 ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $\delta$  は酸素欠損量) で、AとしてCa, Sr, Baなどのアルカリ土類元素もしくはLaなどの希土類元素、Y, Bi, Pbからなる元素、BとしてA以外のCa, Sr, Baなどのアルカリ土類元素もしくはLaなどの希土類元素、Y, Bi, Pbからなる元素を用いた強磁性(フェリ磁性を含む)導電性固体材料からなる電極と、他方の電極が、これと異なる  $A_{1-x'}B_{x'}Mn_{1-y'}Ru_{y'}O_{3-\delta}$  型酸化物 ( $0 \leq x' \leq 1$ ,  $0 < y' \leq 1$ ,  $\delta$  は酸素欠損量)を用いた強磁性(フェリ磁性を含む)導電性固体材料からなる電極と、これらの電極に挟まれた電氣的絶縁層とからなる構造をもつトンネルジャンクション素子。
- [3] 請求項2記載のトンネルジャンクション素子において、前記二つの電極のうち何れか一方の電極が  $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$  型酸化物 ( $0.2 \leq x \leq 0.5$ ,  $\delta$  は酸素欠損量) とした強磁性(フェリ磁性を含む)導電性固体材料からなる電極と、他方の電極が  $La_{1-x'}Sr_{x'}Mn_{1-y'}Ru_{y'}O_{3-\delta}$  型酸化物 ( $0.2 \leq x' \leq 0.5$ ,  $0 < y \leq x$ ,  $\delta$  は酸素欠損量) とした強磁性(フェリ磁性を含む)導電性固体材料電極と、これらの電極に挟まれた電氣的絶縁層とからなる構造をもつトンネルジャンクション素子。
- [4] 請求項3記載のトンネルジャンクション素子において、前記電極が  $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$  型酸化物 ( $0.2 \leq x \leq 0.5$ ,  $\delta$  は酸素欠損量)を用いた強磁性(フェリ磁性を含む)導電性固体材料からなる電極で素子を支持する基板側に形成された電極と、これと異

なる $\text{La}_{1-x'}\text{Sr}_{x'}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$ 型酸化物( $0.2 \leq x' \leq 0.5$ ,  $0 < y \leq x$ ,  $\delta$  は酸素欠損量)を用いた強磁性(フェリ磁性を含む)導電性固体材料からなる電極は電氣的絶縁層を介して、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ 型酸化物( $0.2 \leq x \leq 0.5$ ,  $\delta$  は酸素欠損量)導電性電極材料の上部に配置された構造をもつトンネルジャンクション素子。

- [5] 請求項1から4の何れか一項記載のトンネルジャンクション素子において、前記電氣的絶縁層は、 $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y\text{O}_{3-\delta}$ 型酸化物( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $\delta$  は酸素欠損量)で、AとしてCa, Sr, Baなどのアルカリ土類元素もしくはLaなどの希土類元素、Y, Bi, Pbからなる元素、BとしてA以外のCa, Sr, Baなどのアルカリ土類元素もしくはLaなどの希土類元素、Y, Bi, Pbからなる元素、MとしてMn, Fe, Co, Ni, Cuなどの遷移金属元素、M'としてM以外のMn, Fe, Co, Ni, Cuなどの遷移金属元素を用いた電氣的絶縁層であるトンネルジャンクション素子。
- [6] 請求項1から4の何れか一項記載のトンネルジャンクション素子において、前記電氣的絶縁層は、 $\text{SrTiO}_{3-\delta}$  ( $\delta$  は酸素欠損量)であるトンネルジャンクション素子。
- [7] 請求項1から4の何れか一項記載のトンネルジャンクション素子において、前記電氣的絶縁層は、 $\text{LaAlO}_{3-\delta}$  ( $\delta$  は酸素欠損量)であるトンネルジャンクション素子。
- [8] 請求項1から7の何れか一項記載のトンネルジャンクション素子において、前記電極を構成する前記強磁性(フェリ磁性を含む)導電性固体材料と、これらの電極に挟まれた電氣的絶縁層を構成する固体材料の少なくとも一つはパルスレーザー堆積法にて製造されたトンネルジャンクション素子。
- [9] 請求項8記載のトンネルジャンクション素子において、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$ 型酸化物( $0.2 \leq x \leq 0.5$ ,  $0 < y \leq x$ ,  $\delta$  は酸素欠損量)固体材料を強磁性(フェリ磁性を含む)導電性電極としてパルスレーザー堆積法を用いて製造する場合、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$ 型酸化物( $0.2 \leq x \leq 0.5$ ,  $0 < y \leq x$ ,  $\delta$  は酸素欠損量)の格子定数が3.82オングストロームから3.87オングストロームを示す材料で製造されたトンネルジャンクション素子。
- [10] 請求項8記載のトンネルジャンクション素子において、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$ 型酸化物( $0.2 \leq x \leq 0.5$ ,  $0 < y \leq x$ ,  $\delta$  は酸素欠損量)固体材料を強磁性(フェリ磁性を含む)導電性電極としてパルスレーザー堆積法を用いて製造する場合、基板温度が

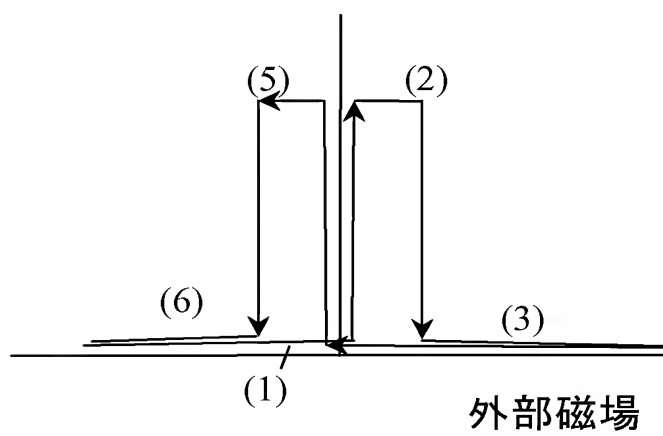
750℃から900℃で酸素雰囲気圧力を133mPa(1mTorr)から13. 3Pa(100mTorr)の製造条件で製造されたトンネルジャンクション素子。

[図1]



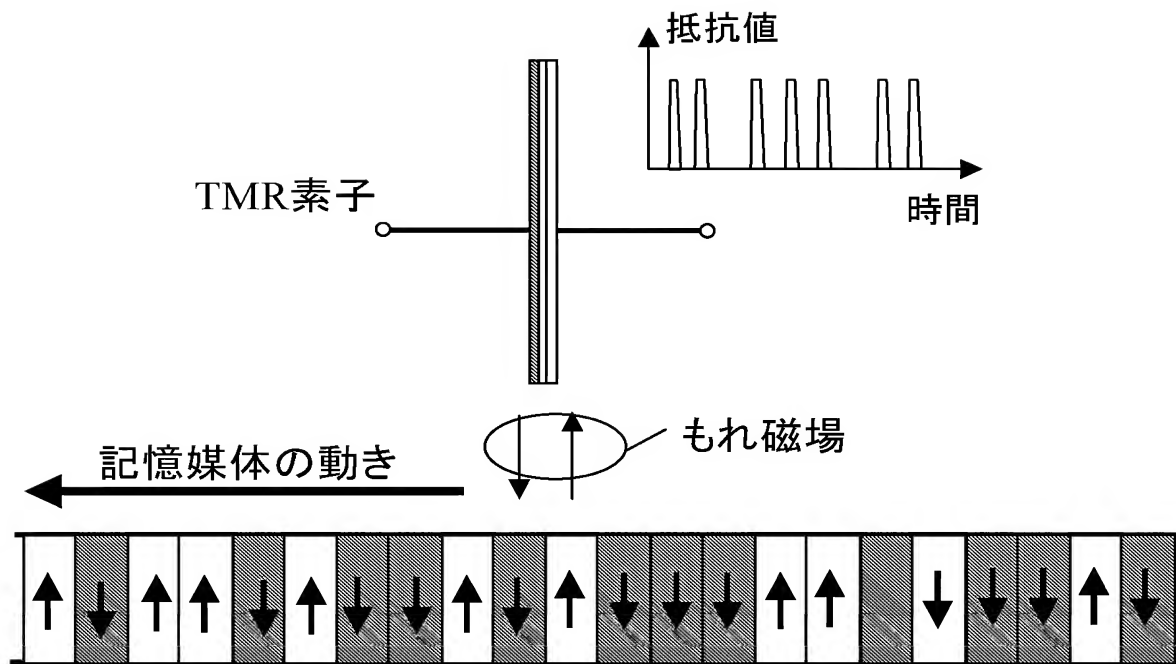
[図2]

## ジャンクション抵抗

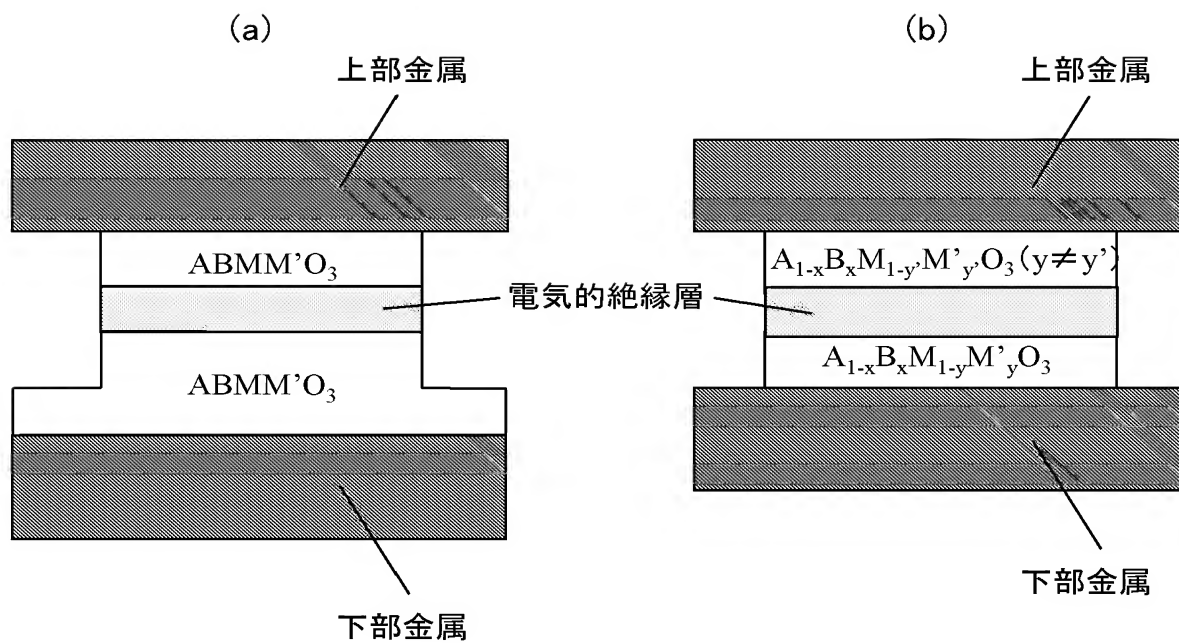




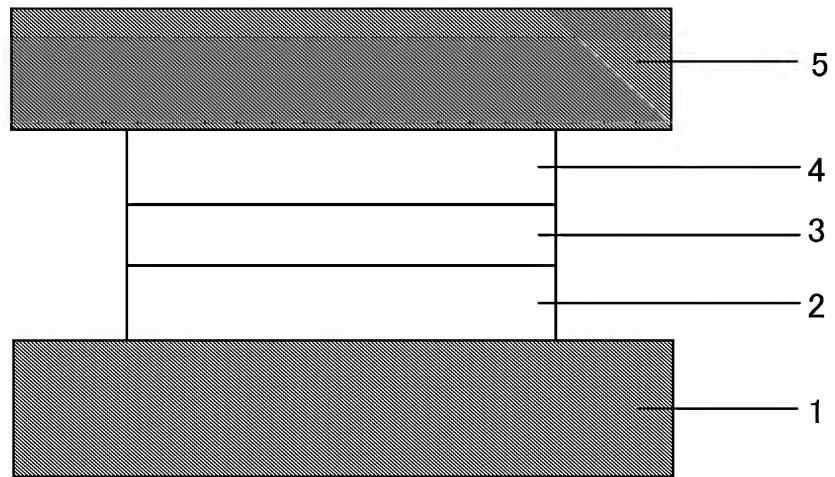
[図3]



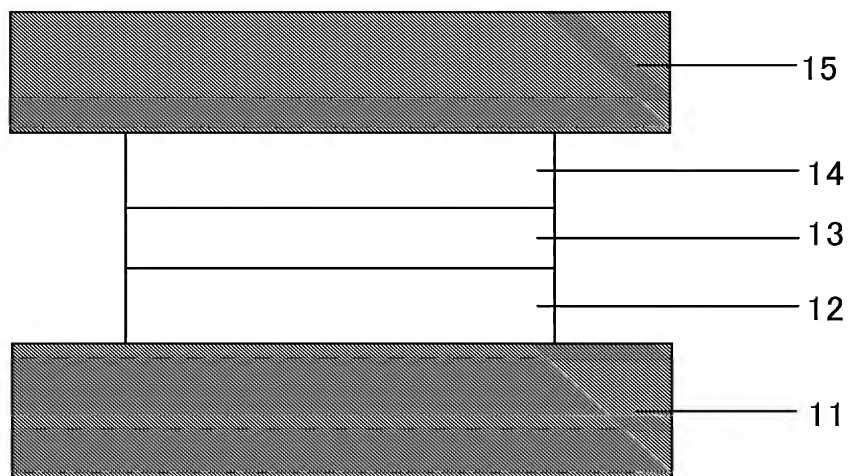
[図4]



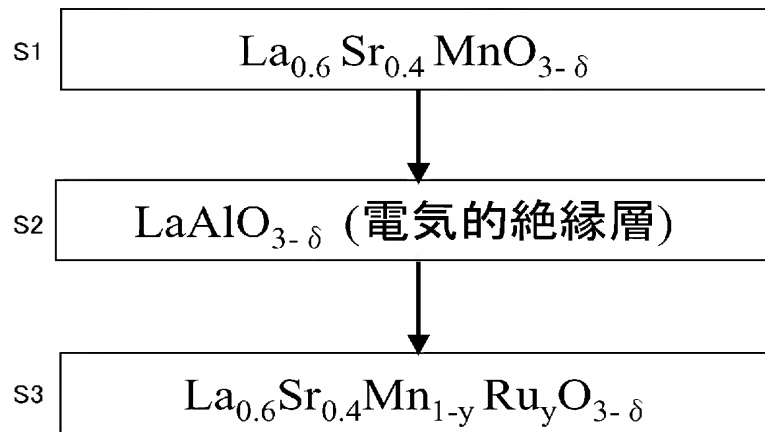
[図5]



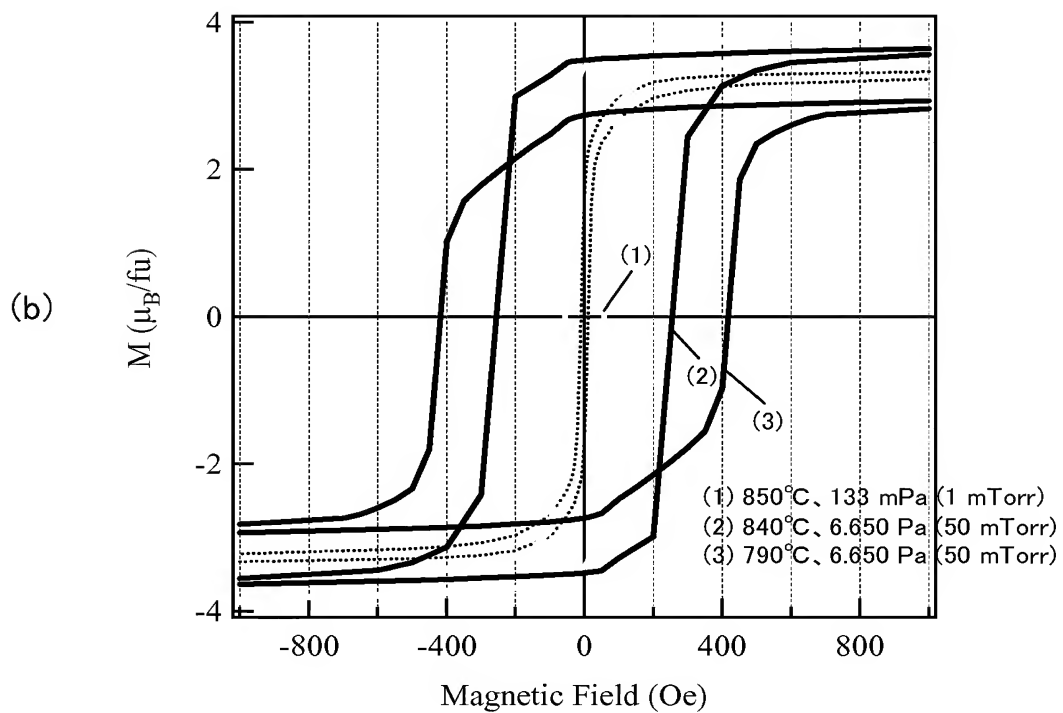
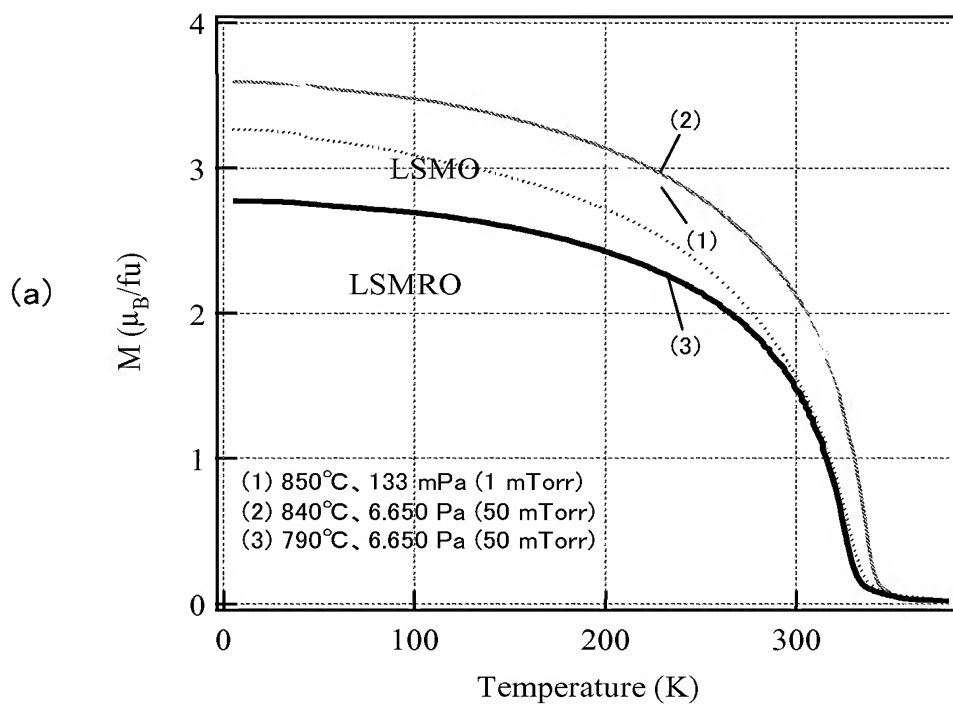
[図6]



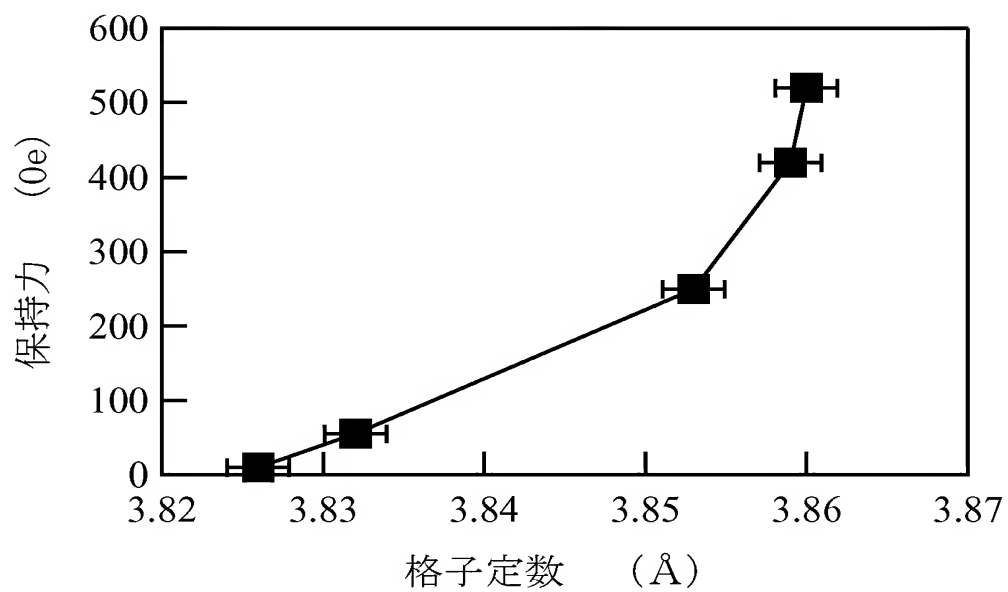
[図7]



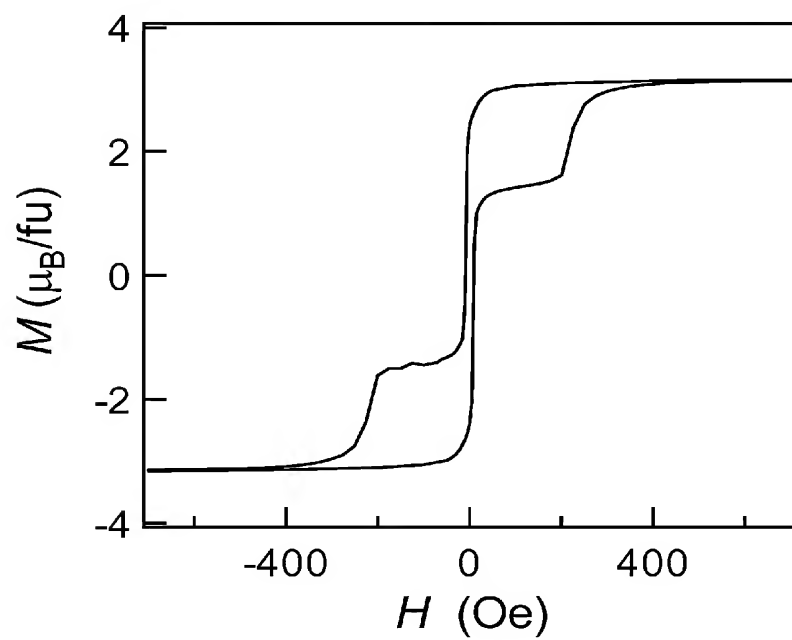
[図8]



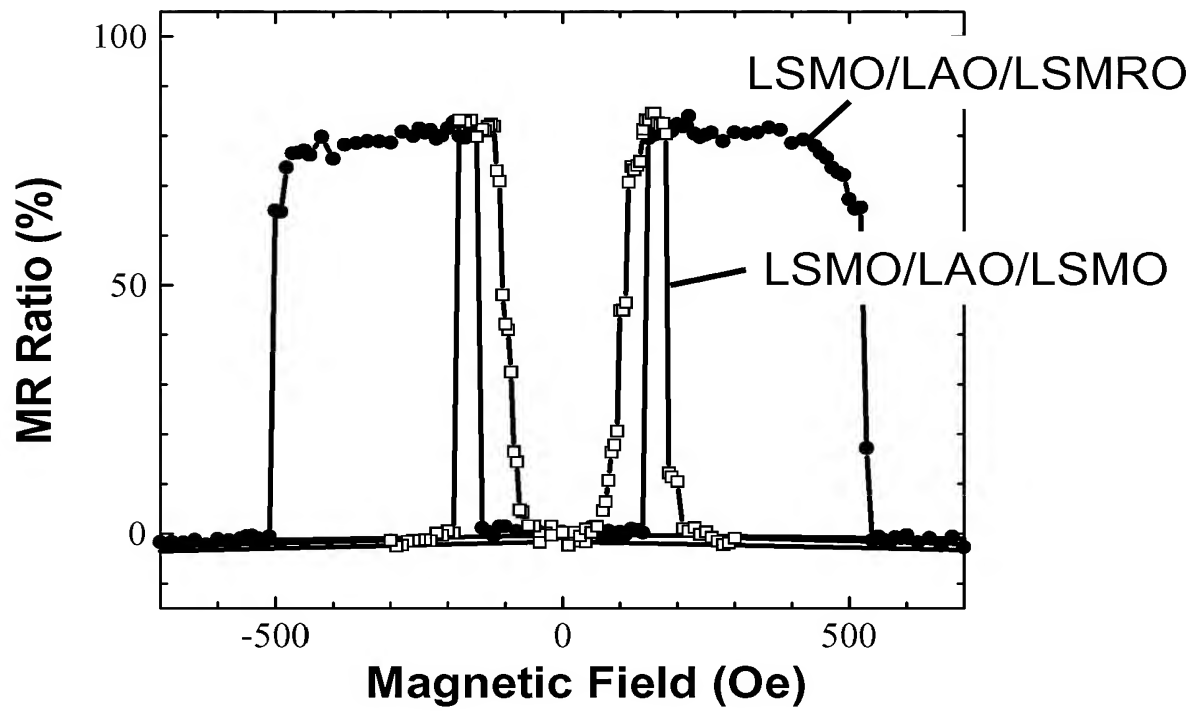
[図9]



[図10]



[図11]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003099

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01L43/08, G01R33/09, G11B5/39, H01F10/18, H01L43/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L43/08, G01R33/09, G11B5/39, H01F10/18, H01L43/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2000-357828 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 26 December, 2000 (26.12.00), Full text (Family: none)	1-7 8-10
Y	JP 2003-068983 A (Sharp Corp.), 07 March, 2003 (07.03.03), Par. No. [0031] & US 2003/0001178 A1	8-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
16 May, 2005 (16.05.05)

Date of mailing of the international search report  
31 May, 2005 (31.05.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> H01L43/08, G01R33/09, G11B5/39, H01F10/18, H01L43/10

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> H01L43/08, G01R33/09, G11B5/39, H01F10/18, H01L43/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2000-357828 A (松下電器産業株式会社) 2000.12.26, 全文 (ファミリーなし)	1-7 8-10
Y	JP 2003-068983 A (シャープ株式会社) 2003.03.07, 段落【0031】 & US 2003/0001178 A1	8-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.05.2005

国際調査報告の発送日

31.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員),

井原 純

4M

3349

電話番号 03-3581-1101 内線 3462